



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11297355 A

(43) Date of publication of application: 29.10.99

(51) Int. Cl. H01M 10/40
C07C211/63
// H01M 8/02

(21) Application number: 10108482

(22) Date of filing: 03.04.98

(71) Applicant: AGENCY OF IND
SCIENCE & TECHNOL

(72) Inventor: MATSUMOTO HAJIME
MIYAZAKI YOSHINORI
ISHIKAWA HIROSHI

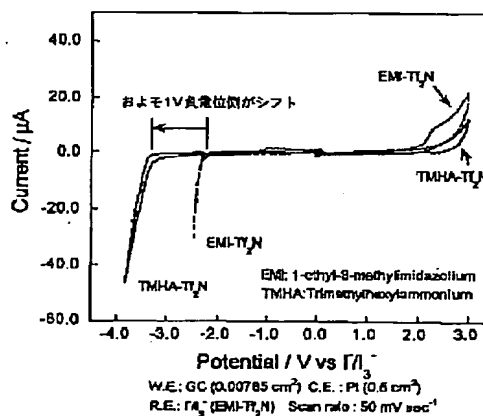
(54) COLD MOLTEN SALT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide cold molten salt which is more stable on a potential of lithium on a reduction side than on a potential of a lithium on an oxidation side (-3.2V vs. I/I_3), preferable as electrolyte for lithium secondary battery, and has satisfactory reduction-resistive property.

SOLUTION: A cation component is a class for a ammonium which is expressed by $NR^1R^2R^3R^4$ (where, R^1 , R^2 , and R^3 are the same or different and indicate low-class alkyl group, aryl group, heterocyclic ring group, or aralkyl group, or R^1 and R^2 forms cyclo group, and R^4 indicates low-class alkyl group). The anion component comprises a component selected from a group, in which the anion component contains N (CF_3SO_2) $_2^-$, $CF_3SO_3^-$, BF_4^- , $Al_3Cl_8^-$, $Al_2Cl_7^-$, $AlCl_4^-$, and PF_6^- and exists stably in a potential region of -3.4 V to 2.4 V.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-297355

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

C 0 7 C 211/63

C 0 7 C 211/63

// H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

T

審査請求 有 請求項の数 5 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平10-108482

(22) 出願日

平成10年(1998)4月3日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 松本 一

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

(72) 発明者 宮崎 義憲

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

(72) 発明者 石川 博

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

(74) 指定代理人 工業技術院大阪工業技術研究所長

(54) 【発明の名称】 常温溶融塩

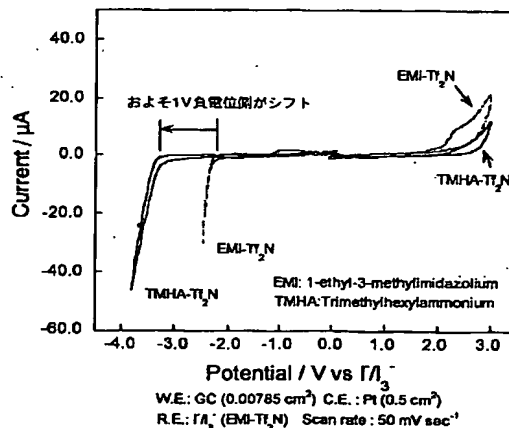
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 新規な常温溶融塩を提供する。

【解決手段】 カチオン成分が、下記式(1)

$$\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4 \quad (1)$$

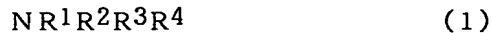
〔式中、 R^1 , R^2 , R^3 は同一又は異なって低級アルキル基、アリール基、複素環基、アラルキル基を示す。或いは、 R^1 , R^2 はともにシクロアルキル基を形成する。 R^4 はアルキル基を示す。〕で表される4級アンモニウムで、アニオン成分が $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, CF_3SO_3^- , BF_4^- , $\text{AlCl}_3\text{Cl}_8^-$, $\text{AlCl}_2\text{Cl}_7^-$, AlCl_4^- および PF_6^- からなる群から選ばれる成分で構成され、 $-3.4\text{V} \sim -2.4\text{V}$ の電位領域で安定に存在する常温溶融塩。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 5. 8V以上の耐電圧性を有する常温溶融塩。

【請求項2】 カチオン成分が、下記式(1)



【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一又は異なって低級アルキル基、アリール基、複素環基、アラルキル基を示す。或いは、 R^1 、 R^2 はともにシクロアルキル基を形成する。 R^4 はアルキル基を示す。】で表される4級アンモニウムである請求項1に記載の常温溶融塩。

【請求項3】 アニオン成分が $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 Al_3Cl_8^- 、 Al_2Cl_7^- 、 AlCl_4^- および PF_6^- からなる群から選ばれる請求項1～2のいずれかに記載の常温溶融塩。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の常温溶融塩を電解質として含むリチウム二次電池。

【請求項5】 -3.4V vs. I^-/I_3^- 以下の還元電位で安定である常温溶融塩。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、常温溶融塩に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(EMI)クロリドと AlCl_3 を混合することにより、常温溶融塩を生成することは古くから知られており、該塩は比較的高い導電率や広い電位窓を持つこと、さらに不燃性、不揮発性という従来の電解質系とは異なるユニークな特性を有することから電池電解質としての可能性が検討されてきた。

【0003】 近年、 AlCl_4^- アニオンの代わりに含フッ素アニオン種($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^-)を用い、より耐水性が高く、取り扱いの容易な常温溶融塩が提案された(Bonhote, P. et al., Inorg. Chem., 35, 1168 (1996))。

【0004】 一方、常温溶融塩のカチオン種としては、従来EMIクロリドのようなイミダゾリウム塩が用いられていたが、このカチオンは、リチウムよりも貴な電位(約 -2.2V vs. I^-/I_3^-)で分解し、かつ耐電圧性は4.5V程度であるため、リチウム二次電池の電解質としての安定性に劣る欠点があった。

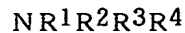
【0005】 本発明は、より広い電位範囲で安定な常温溶融塩及び該常温溶融塩を含むリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記の常温溶融塩及びリチウム二次電池を提供するものである。

【0007】 項1. 5. 8V以上の耐電圧性を有する常温溶融塩。

【0008】 項2. カチオン成分が、下記式(1)



(1)

【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一又は異なって低級アルキル基、アリール基、複素環基、アラルキル基を示す。或いは、 R^1 、 R^2 はともにシクロアルキル基を形成する。 R^4 はアルキル基を示す。】で表される4級アンモニウムである項1に記載の常温溶融塩。

【0009】 項3. アニオン成分が $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 Al_3Cl_8^- 、 Al_2Cl_7^- 、 AlCl_4^- および PF_6^- からなる群から選ばれる項1～2のいずれかに記載の常温溶融塩。

【0010】 項4. 項1～3のいずれかに記載の常温溶融塩を電解質として含むリチウム二次電池。

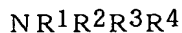
【0011】 項1の「5. 8V以上の耐電圧性を有する常温溶融塩」は、例えば「 $-3.4\text{V} \sim -2.4\text{V}$ vs. I^-/I_3^- の電位領域で安定に存在する常温溶融塩」を包含する。

【0012】

【発明の実施の形態】 本発明の常温溶融塩は、 $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 、特に 20°C で液体として存在する塩であり、カチオン成分とアニオン成分からなる。

【0013】 アニオン成分としては、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ (以下、「 TF_2N^- 」と略す)、 CF_3SO_3^- および BF_4^- が挙げられる。

【0014】 カチオン成分としては、下記式(1)



(1)

【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一又は異なって低級アルキル基、アリール基、複素環基、アラルキル基を示す。 R^4 はアルキル基を示す。】で表される4級アンモニウムが挙げられる。

【0015】 低級アルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、*n*-ヘプタ、オクチル、ノニル、デシルなどの直鎖または分枝を有する炭素数1～10の低級アルキル基が挙げられる。

【0016】 アリール基としては、フェニル、ナフチル、トルイル、キシリル等が挙げられ、該アリール基は、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、水酸基、低級アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ)、カルボキシ基、アセチル基、プロパノイル基、チオール基、アルキルチオ基(メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ)、アミノ基、低級アルキルアミノ基、ジ低級アルキルアミノ基などの置換基を1～3個有していてもよい。

【0017】 本発明の好ましいカチオン成分としては、以下のものが例示される：

・トリメチルヘキシルアンモニウム；

・トリメチルフェニルアンモニウム；

- ・トリメチルシクロヘキシルアンモニウム；
- ・ジメチルエチルヘキシルアンモニウム；
- ・トリメチルベンジルアンモニウム；
- ・トリメチルビニルアンモニウム；
- ・トリメチル（メトキシカルボニルエチル）アンモニウム；
- ・トリメチルエチルアンモニウム；
- ・トリメチル（ヒドロキシエチル）アンモニウム；
- ・トリエチルメチルアンモニウム；
- ・ジエチルメチルヘキシルアンモニウム；
- ・トリメチル（ペンタメチルフェニル）アンモニウム；
- ・トリエチルベンジルアンモニウム；
- ・N-メチルブチルピペリジニウム；
- ・N-ジメチルピペリジニウム；
- ・トリエチルブチルアンモニウム；
- ・トリエチルアミルアンモニウム；
- ・トリブチルメチルアンモニウム；
- ・トリブチルフェニルアンモニウム；
- ・トリブチルベンジルアンモニウム；および
- ・トリメチルアリルアンモニウム。

【0018】複素環基としては、ピリジル、チエニル基、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリ、ピロリジニル、ピペラジニル、モルホリニル等が挙げられる。

【0019】アラルキル基としては、ベンジル、フェニルなどが挙げられる。

【0020】本発明の常温溶融塩は、サイクリックボルタモグラムの電気化学的安定性を測定すると、 $-3.2\text{ V} \sim 2.4\text{ V}$ $\text{vs. } \text{I}^-/\text{I}_3^-$ （ 5.6 V 以上の耐電圧性）、 $-3.3\text{ V} \sim 2.4\text{ V}$ $\text{vs. } \text{I}^-/\text{I}_3^-$ （ 5.7 V 以上の耐電圧性）、特に $-3.4\text{ V} \sim 2.4\text{ V}$ $\text{vs. } \text{I}^-/\text{I}_3^-$ （ 5.8 V 以上の耐電圧性）の電位領域で安定であり、耐還元性が高く、結果として従来のもの（ $\text{EMI}-\text{Tf}_2\text{N}$ など）に比べ耐電圧性が 4.5 V 以上から、 5.6 V 以上、好ましくは 5.7 V 以上、特に 5.8 V 以上に向上した。

【0021】本発明の常温溶融塩は、 -3.2 V $\text{vs. } \text{I}^-/\text{I}_3^-$ よりも還元側の電位、好ましくは -3.3 V $\text{vs. } \text{I}^-/\text{I}_3^-$ 以下の還元電位、特に -3.4 V $\text{vs. } \text{I}^-/\text{I}_3^-$ 以下の還元電位で安定である。

【0022】本発明の常温溶融塩は、既知のイミダゾリウムなどよりも耐還元性が優れているため、リチウム二次電池の電解質として好適に使用できる。リチウム二次電池の正極、負極、セパレータなどは、従来公知のものがそのまま使用できる。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、耐還元性の優れた常温溶融塩が得られる。該塩は、リチウムの酸化還元電位（ -3.2 V $\text{vs. } \text{I}^-/\text{I}_3^-$ ）よりも還元側の電位で安定であり、リチウム二次電池用の電解質として好適

である。

【0024】本発明の常温溶融塩は、化学的に安定であり、水を容易に系外に除くことができるため、該溶融塩を含むリチウム二次電池は性能および耐久性、安定性に優れる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきより詳細に説明する。

【0026】実施例1

- 10 (1) $\text{Tf}_2\text{N}^- \cdot \text{TMHA}^+$ (Tf_2N はビストリフルオロメタンスルホンイミド（ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ）を示す； TMHA は、トリメチルヘキシルアンモニウムを示す）の調製

等モル量のトリメチルヘキシルアンモニウムブロマイド（ TMHA^+Br^- ）と、リチウム塩（ $\text{Li}^+\text{Tf}_2\text{N}^-$ ）を蒸留水中、混合攪拌することにより直ちに水に不溶な常温溶融塩（ $\text{TMHA}^+\text{Tf}_2\text{N}^-$ ）と水に可溶な Li^+Br^- が生じる。分液ロートによって常温溶融塩を分取した後、数回蒸留水で洗浄する。洗浄後、ロータリーエバポレーターにより 100°C で真空乾燥することにより脱水された純粋な常温溶融塩が得られる。得られた溶融塩の比重は 1.28 g/ml 、融点 25°C である。該常温溶融塩は、室温以下 -20°C で少なくとも数週間は過冷却状態のために液体状態を保つ特徴を持つ。

- 20 【0027】(2) サイクリックボルタモグラムの測定
 TMHA^+ の $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 溶融塩の還元限界電位は、ヨウ素カップル（ I^-/I_3^- ）参照電極（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ビストリフルオロメタンスルホンイミド溶融塩（ $\text{EMI}-\text{Tf}_2\text{N}$ と略記する）に 15 mM I_2 、 60 mM ヨウ化テトラプロピルアンモニウムを溶解させたものに白金線を浸漬させたもの）に対する電位を求めた。

【0028】サイクリックボルタモグラムの結果を図1に示す。

【0029】また、従来使用されていた常温溶融塩である $\text{EMI}^+\text{Tf}_2\text{N}^-$ （ EMI は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムを示す。）のサイクリックボルタモグラムの結果を合わせて図1に示す。

- 40 【0030】図1に示すように、本発明の常温溶融塩は、 -3.4 V $\text{vs. } \text{I}^-/\text{I}_3^-$ の還元電位でも安定でかつ、 5.8 V 以上の耐電圧性を有する。

【0031】図2に示すように、リチウムの酸化還元ピークが得られることから、リチウム二次電池用電解質として好適である。

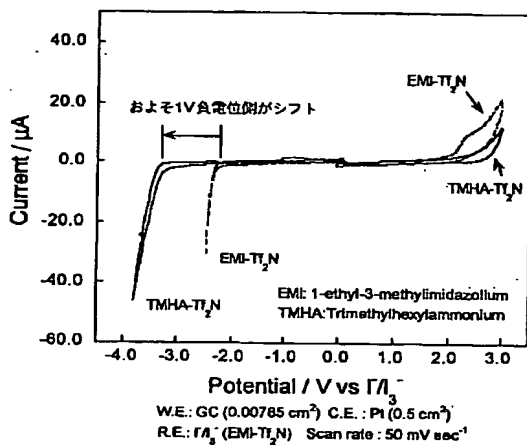
【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{TMHA}-\text{Tf}_2\text{N}$ （実線）及び $\text{EMI}-\text{Tf}_2\text{N}$ （破線）のサイクリックボルタモグラムの結果を示す。本発明の $\text{TMHA}^+\text{Tf}_2\text{N}^-$ は、従来の $\text{EMI}^+\text{Tf}_2\text{N}^-$ と比べて、耐還元性が大幅に向上したことが明らかになった。

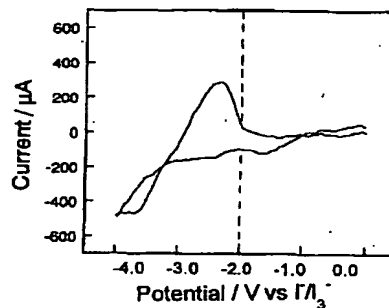
【図2】 TMHA-Tf₂Nに0.5ML iTf₂Nを加えた溶液のサイクリックボルタモグラムの結果を示す。本発明のTMHA⁺Tf₂N⁻は、-3.4Vの還元電位

でも安定に存在するため、-2.0V以下で、リチウムのピークが観察された。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成11年5月13日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン成分とアニオン成分とからなる常温溶融塩であって、 カチオン成分が、下記式(1)

$$NR^1R^2R^3R^4 \quad (1)$$

〔式中、R¹、R²、R³は同一又は異なって低級アルキル基、アリール基、複素環基、アラルキル基を示す。或いは、R¹、R²はともにシクロアルキル基を形成する。R⁴は低級アルキル基を示す。〕で表される4級アンモニウムであり、アニオン成分がN(CF₃SO₂)₂⁻、CF₃SO₃⁻、PF₆⁻及びBF₄⁻からなる群から選ばれる常温溶融塩。

【請求項2】 R¹、R²、R³が同一又は異なって低級アルキル基を示す請求項1に記載の常温溶融塩。

【請求項3】 アニオン成分がN(CF₃SO₂)₂⁻である請求項1または2に記載の常温溶融塩。

【請求項4】 アニオン成分がN(CF₃SO₂)₂⁻であり、カチオン成分がトリメチルヘキシルアンモニウムである請求項1～3のいずれかに記載の常温溶融塩。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の常温溶融塩を含むリチウム二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】 アニオン成分としては、N(CF₃SO₂)₂⁻(以下、“Tf₂N⁻”と略す)、CF₃SO₃⁻、PF₆⁻及びBF₄⁻が挙げられる。